

УДК 504.3.054

<https://doi.org/10.33271/crpnmu/61.103>© О.С. Ковров<sup>1</sup>, В.В. Омельченко<sup>1</sup>, А.М. Козаченко<sup>1</sup><sup>1</sup> Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

## АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В АТМОСФЕРІ УРБАНІЗОВАНИХ ТА ПРОМИСЛОВИХ ТЕРИТОРІЙ

© O. Kovrov<sup>1</sup>, V. Omelchenko<sup>1</sup>, A. Kozachenko<sup>1</sup><sup>1</sup> Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

## ANALYSIS OF AIR POLLUTANTS CHEMICAL TRANSFORMATION IN THE ATMOSPHERE OF URBAN AND INDUSTRIAL TERRITORIES

**Мета.** Узагальнення результатів сучасних досліджень про механізми хімічного перетворення забруднюючих речовин, які викидаються в атмосферне повітря при спалюванні вугілля та інших вуглеводнів.

**Методика дослідження** базується на узагальненні сучасних знань в галузі хімії атмосфери та теоретичному аналізі механізмів хімічної трансформації забруднюючих газоподібних речовин до кінцевих продуктів розпаду.

**Результати дослідження.** В роботі виконано аналіз забруднення атмосфери типового для вугледобувних регіонів, а також великих міст, на прикладі класичного і фотохімічного смогів, акцентується увага на хімічних перетвореннях основних забруднювачів повітря, зокрема оксидів азоту, оксидів сірки, ненасичених вуглеводневих сполук та перекисних радикалів. Проведена паралель між денними і нічними хімічними атмосферними реакціями з фокусом на вторинні та кінцеві продукти атмосферних хімічних реакцій, що дозволяє глибше розуміти сутність атмосферних хімічних реакцій внаслідок викидів техногенних забруднень, аналізувати їх пріоритетність та оцінювати потенційний вплив на приземний шар атмосфери і біологічні системи.

**Наукова новизна.** Представлено узагальнену схему хімічних перетворень основних газоподібних забруднюючих речовин атмосфери до вторинних чи кінцевих сполук, зокрема оксидів азоту, оксидів сірки та вуглеводнів. Наведений механізм дає уяву про хімічний склад приземного шару атмосфери на урбанізованих та промислових територіях в денний та нічний часи доби, що дозволяє керувати ризиками забруднення довкілля.

**Практичне значення.** Результати теоретичних досліджень є теоретичною базою для комплексної оцінки впливу на довкілля, визначення потенційних ризиків виникнення небезпечних ситуацій, пов'язаних з понаднормативним забрудненням атмосфери, що дозволяє обґрунтовувати дієві заходи щодо попередження атмосферного забруднення в промислових та урбанізованих регіонах з урахуванням природно-кліматичних особливостей територій.

**Ключові слова:** забруднення атмосфери, фотохімічний смог, оксиди азоту, перекисні радикали, пероксіяцетілнітрат, озон, азотна кислота.

**Вступ.** За останні роки опубліковано багато фундаментальних наукових робіт, присвячених забрудненню атмосферного повітря, що охоплюють як загальні питання даної проблеми, так і вузько специфічні [1-3]. В них представлено дослідження атмосферних процесів, вивчення накопичення різних в повітряному

просторі і їх транспорт на великі відстані, що супроводжується випаданням кислотних дощів, аналіз результатів впливу забрудненої атмосфери на рослинний і тваринний світ і багато інших.

Забруднення атмосферного повітря у великих містах і промислових регіонах представлено дуже складною сумішшю завислих речовин і газів. Атмосфера в подібних регіонах подібна гігантському хімічному реактору, в якому забруднюючі гази, такі, як вуглеводні, оксиди азоту та сірки реагують під впливом сонячних променів, створюючи різноманітні продукти, включаючи озон, органічні перекисні радикали і мікроскопічні аерозолі.

Погіршення фізичних і хімічних властивостей атмосферного повітря на територіях, прилеглих до підприємств вугільної промисловості, негативно позначається на здоров'ї людей, їх працездатності і тривалості життя. Сукупність метеорологічних факторів сприяє створенню умов, при яких інтенсивність повітрообміну в навіколоземних шарах атмосфери незначна, в результаті чого виникають температурні інверсії. В цьому випадку концентрації шкідливих домішок можуть досягати надвисоких значень і негативно впливати на компоненти біосфери. Крім того, ці токсичні речовини здатні поширюватися на досить великі відстані, розширюючи діапазон негативного впливу. Тому дуже важливим є дослідження хімічних і фізичних процесів забруднення атмосфери на територіях з односторонньою структурою промисловості, орієнтованою, на видобуток і переробку вугілля і відрізняється високим техногенним тиском на природне середовище.

#### **Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

В роботі [4] показано вдосконалений варіант Регіонального механізму хімії атмосфери (RACM), який широко використовується для моделювання регіональної хімії атмосфери. Механізм RACM2 включає оновлені схеми реакцій, константи швидкості та вихід продукту в хімічних атмосферних реакціях.

Значних результатів було досягнуто в відомому експерименті з хімії атмосфери, який також називають проєкт SCISAT [5], що представляє невелику супутникову місію для дистанційного зондування земної атмосфери. Результати спектральних вимірювань дозволили проаналізувати вміст аерозолію розмірами 2,2–13,3 мкм в приземному шарі атмосфери, висотні профілі температури, тиск та інше.

Хімія опадів та осадження атмосферного азоту викликають велике занепокоєння у всьому світі через їх тісні зв'язки з якістю повітря та впливом на екосистеми. У роботі [6] представлені хімічні складові, можливі джерела та потоки мокрого осадження водорозчинних іонів ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) у зразках опадів, зібраних протягом 2017–2018 років у сільській місцевості розташований на північному заході міста Пекіна. Результати свідчать про суттєвий вплив сільського господарства та промисловості на склад викидів оксидів азоту.

З усіх викидів найбільш типовими є сполуки азоту та сірки. Враховуючи ефекти кислотного осадження, моделювання розсіювання цих сполук в атмосфері є доцільним. Осадження азоту на Піренейському півострові коливається від

3 до 38,6 кг/(га·рік), при цьому внесок мокрого осадження був дещо більшим (55%), ніж сухе осадження [7].

Крім того, осадження сполук азоту у вигляді амонію та нітрату впливає на стан водних екосистем. Осадження  $\text{NH}_3$  було найвищим навесні та влітку за рахунок удобрення, а осадження  $\text{NO}_x$  було найвищим взимку через спалювання вугілля для опалення домівок [8].

В дослідженні [9] представлено результати чисельного моделювання фотохімічних реактивних забруднювачів у складних міських районах. Встановлено, що реактивні органічні компоненти (ROC) відіграють важливу роль у хімії утворення смогу, зокрема основних його компонентів – оксидів азоту, озону та перекисних радикалів.

Аерозолі, що містять дрібнодисперсний пил, також є важливим компонентом забрудненої атмосфери техногенних та урбанізованих територій. Тому для зменшення викидів впроваджуються високоефективні апарати очистки газопилових викидів [10].

Враховуючи вищевикладений аналіз досліджень проблеми техногенних хімічних процесів в атмосфері, постає питання узагальнення накопичених наукових даних стосовно зазначеної екологічної проблеми для визначення стратегій превентивних заходів.

**Формулювання цілей статті.** Мета статті полягає в теоретичному аналізі та узагальненні наукових досліджень щодо механізмів хімічної трансформації забруднюючих газоподібних речовин на урбанізованих та промислових територіях, які викидаються в приземний шар атмосфери внаслідок спалювання вугілля чи від транспортних засобів.

Наразі в класичних підручниках екологічної тематики щодо оцінки впливу промислових підприємств та технологій на якість приземного шару атмосфери наводяться спрощені схеми забруднення повітря внаслідок шкідливих викидів. Головна увага приділяється первинним забруднювачам, що надходять в атмосферу від стаціонарних чи пересувних джерел, такі як аерозолі, сірчаний ангідрид, сполуки нітрогену, вуглеводні. Проте, процеси хімічної трансформації цих та інших речовин з подальшим утворенням вторинних забруднювачів, залишаються поза увагою для широкого загалу потенційних фахівців в сфері екології та охорони довкілля. Тому узагальнення наукової інформації стосовно хімічної трансформації техногенних викидів забруднюючих речовин є доцільним для екологічної та санітарно-гігієнічної оцінки якості атмосферного повітря особливо у вуглевидобувних регіонах.

**Виклад основного матеріалу. Первинні забруднювачі при спалюванні вугілля.** В вугледобувних регіонах кам'яне вугілля є основним джерелом викопної енергії. При спалюванні вугілля утворюється велика кількість забруднюючих речовин, як твердих, так і газоподібних, які при потраплянні в атмосферу створюють низку проблем, як локальних, так і регіональних (рис. 1).

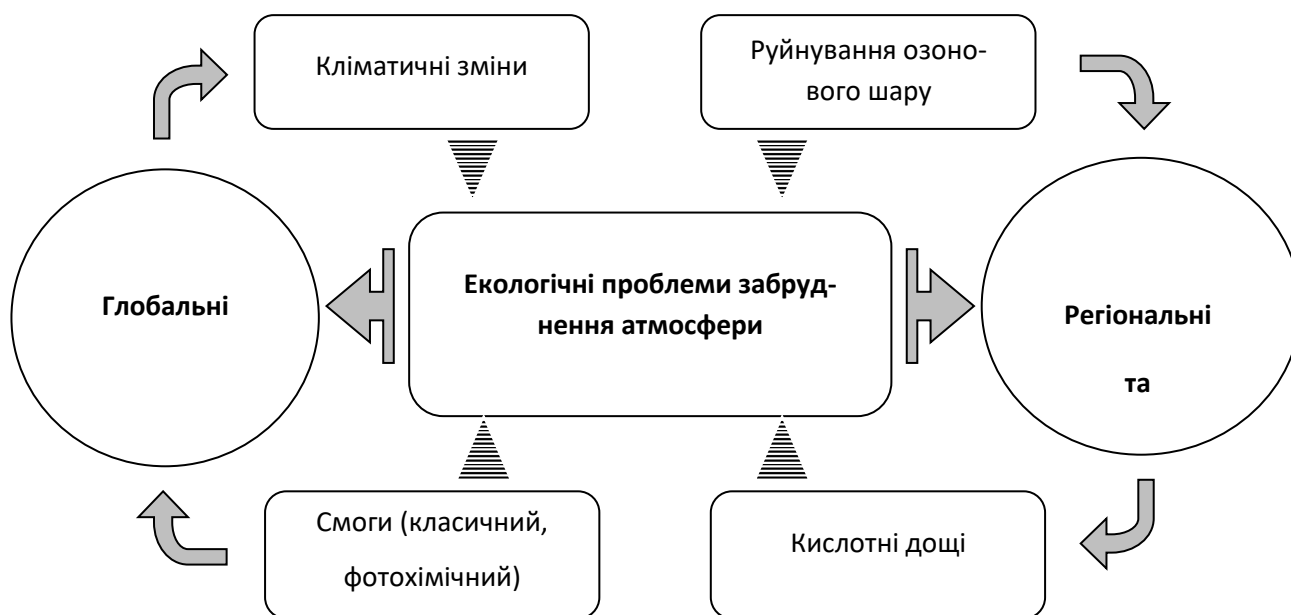


Рис. 1. Регіональні та локальні екологічні проблеми атмосфери

Вугілля не представляє собою суміш тільки вуглецю, водню і кисню; він містить також невеликі кількості сірки, азоту та інших мінеральних домішок, які спільно визначають суміш хімічних речовин, що виникають в процесі спалювання. При спалюванні вуглеводнів в повітрі відбуваються реакції, які можна підсумувати за наступною схемою.

Вуглець, з'єднуючись з киснем, утворює окис вуглецю:



При неповному згорянні палива, що в значній мірі залежить від ефективності роботи топкового пристрою, може утворюватися певна кількість оксиду вуглецю CO. При сприятливих умовах оксид вуглецю CO окислюється до двоокис вуглецю CO<sub>2</sub>:



Зв'язаний у вугіллі водень окислюється до води:



При високих температурах, які виникають в полум'ї, азот, що міститься у вугіллі, і азот, що міститься в атмосферному повітрі, вступають в реакцію з киснем, утворюючи оксид азоту NO:

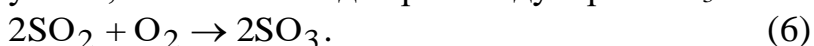


Оксид азоту NO, з'єднуючись з киснем атмосфери, утворює двоокис азоту NO<sub>2</sub>.

Сірка, що міститься у вугіллі, окислюється до оксидів сірки, зазвичай до двоокису сірки:



Невелика кількість (1-3%) двоокису сірки під впливом надлишку повітря, необхідного при спалюванні вугілля, окислюється до триоксиду сірки SO<sub>3</sub>:

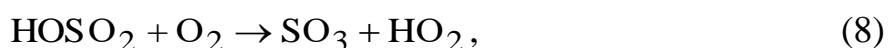


Мінеральні компоненти вугілля, як правило, утворюють золу, яка також як і газоподібні речовини надходить в атмосферу у вигляді дрібнодисперсного аерозолі.

При застійних метеорологічних умовах речовини, які утворюються при спалюванні вугілля, можуть накопичуватися в приземному шарі атмосфери на певній території, не розсіюючись на значні відстані. Таким чином, виникає явище, що отримало назву класичного смогу і є типовим для вугледобувних регіонів, а також територій, де відбувається споживання (спалювання) твердого вуглеводневого палива. В результаті численних спостережень було відзначено, що всі випадки появи смогу відбуваються, в основному, в холодні зимові місяці, коли вугілля споживається у великих кількостях і є основним джерелом енергії як для опалення, так і для виробничих потреб.

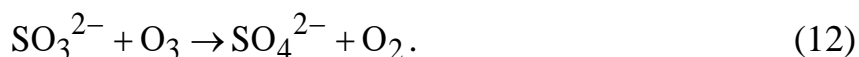
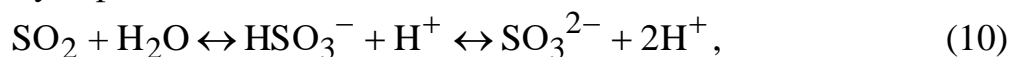
Як правило, всі різновиди класичного смогу характеризуються високим вмістом двоокису сірки і зважених часток золи. Доведено також, що ці два основних компоненти чинять сильніший негативний вплив на біологічні об'єкти, ніж кожна речовина окремо, що підкреслює синергетичний ефект їх взаємодії.

Основним компонентом класичного смогу є двоокис сірки, який потрапляючи в атмосферу від різноманітних джерел викидів, активно вступає в окислювальні реакції як в газовій, так і у водному фазах. У газоподібному стані окислення двоокису сірки відбувається за допомогою вільного ОН-радикалу, який постійно присутній в атмосферному аерозолі (реакція 7). В результаті утворюється сірчиста кислота, яка далі реагує з молекулярним киснем, синтезуючи триоксид сірки (реакція 8). Цей оксид активно взаємодіє з водяними парами повітря і трансформується в сірчану кислоту (реакція 9).

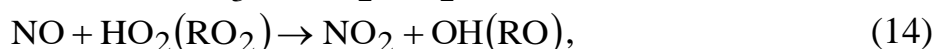
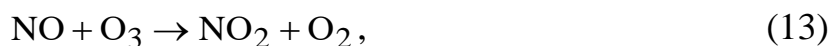


Як було з'ясовано в лабораторних умовах, каталізаторами такого окислення двоокису сірки до сірчаної кислоти є вугільні частинки і ряд іонів металів, таких, як залізо, магній і ванадій, кожен з яких може бути присутнім в складі димових газів [2].

У водному середовищі хмар  $\text{SO}_2$  знаходиться в іонній формі у вигляді  $\text{HSO}_3^-$  або  $\text{SO}_3^{2-}$  (реакція 10). У цих умовах окислення протікає за допомогою реакції з пероксидом водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  (реакція 11) або з озоном (реакція 12), що призводить до синтезу і накопичення водорозчинних сполук сірки в нижніх шарах атмосфери – сульфатів і сульфатів.



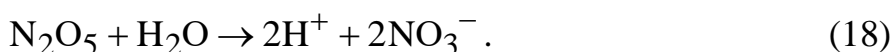
Оксид азоту  $\text{NO}$ , також як і  $\text{SO}_2$  піддається окисленню в реакції з озоном (реакція 13) або при взаємодії з фотооксидантами вуглеводневого походження (реакція 14).



Двоокис азоту, що утворився в реакціях 13 і 14, а також надходить в атмосферу від джерел шкідливих викидів, реагує з гідроксильним радикалом  $\text{OH}^\cdot$ , постійним компонентом смогу, що веде до синтезу азотної кислоти:



Вночі  $\text{NO}_2$  також може бути окислений в реакції з озоном, утворюючи при цьому триоксид азоту  $\text{NO}_3$  (реакція 16), який легко поєднується з двоокисом азоту, синтезуючи складніший оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$  (реакція 17). Цей оксид гідролізується до азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  (реакція 18).



Таким чином, при формуванні класичного смогу мають місце ланцюгові хімічні реакції, що призводить до синтезу кислотних компонентів з оксидів сірки та азоту. Сірчана й азотна кислоти можуть транспортуватися з повітряними масами на великі відстані від джерел шкідливих викидів і осідати на поверхню, порушуючи кислотно-лужний баланс ґрунтів та водойм і пригнічуючи рослинність.

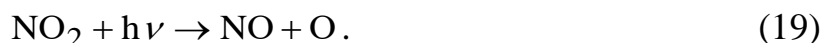
Крім класичного смогу, що має місце в районах, де видобувається і споживається вугілля, великий інтерес представляє інший тип смогу – фотохімічний. Як відомо, в даний час у зв'язку зі збільшенням парку автомобілів дуже гостро постає проблема забруднення повітря від транспортних засобів. При використанні транспортом бензину і дизельного палива в якості пального утворюється специфічний набір газоподібних забруднювачів, який відрізняється від суміші речовин, що викидається в атмосферу при спалюванні вугілля. В даному випадку основними забруднюючими речовинами є вуглеводні ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), оксид вуглецю ( $\text{CO}$ ), оксиди азоту ( $\text{NO}_x$ ), завислі частинки аерозолі і сполуки свинцю, що викидаються через вихлопні труби двигунів. Автомобільні емісії містять значно більшу різноманітність вуглеводнів, ніж їх знаходять в самому паливі, включаючи альдегіди, органічні кислоти тощо. Ці речовини є особливо активними попередниками фотохімічного смогу.

Даний тип смогу як проблема вперше виник в Лос-Анджелесі в 1943р. і з тих пір спостерігався в багатьох великих містах світу. Фотохімічний смог являє собою комплексну суміш, що утворюється під впливом сонячного світла на два основних компоненти автомобільних викидів: оксид азоту  $\text{NO}$  і вуглеводневі сполуки. Інші забруднюючі домішки, що знаходяться в повітрі, наприклад двоокис сірки  $\text{SO}_2$  і тверді частинки сажі, теж можуть брати участь в реакціях, але не є носіями високого рівня окисної активності, характерної для фотохімічного смогу.

У забрудненій атмосфері великих міст з великою інтенсивністю транспортного потоку і при стабільних метеорологічних умовах часто виникають температурні інверсії, коли шар теплого повітря розташовується над шаром холодного. В

цьому випадку за умов безвітряної погоди забруднюючі речовини можуть накопичуватися в приземному шарі атмосфери і реагувати між собою, створюючи цілий спектр вторинних забруднювачів. Особливу небезпеку такий смог має в періоди, коли інверсія стійко тримається кілька днів поспіль, приводячи до того, що нові емісії первинних забруднюючих речовин додаються до утворених вторинних.

Реакцією ініціації хімічних трансформацій при утворенні фотохімічного смогу є взаємодія сонячного світла з двоокисом азоту, одним з основних компонентів транспортних викидів, що призводить до утворення оксиду азоту та атомарного кисню:



У приземному шарі атмосфери, де випромінювання з довжинами хвиль більше 280 нм реакція фотодисоціації двоокису азоту є єдиним механізмом синтезу атомарного кисню. Атомарний кисень реагує з молекулярним киснем в результаті чого утворюється озон  $\text{O}_3$ :

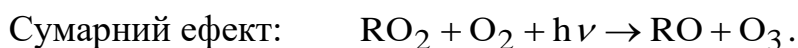


Озон є одним з найактивніших учасників хімічних перетворень в атмосфері забруднених територій. Завдяки своїй високій хімічній активності він легко вступає в реакції з різними речовинами, забезпечуючи тим самим синтез цілого ряду хімічних сполук.

При відсутності інших активних речовин озон може зв'язуватися з NO без утворення оксиданта:

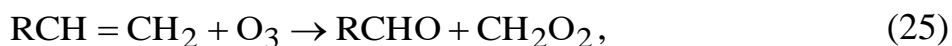


Але існує також механізм реакції, що перетворює NO в  $\text{NO}_2$  без споживання молекули озону, що дозволяє озону накопичуватися в атмосфері. Такий шлях реакції забезпечується завдяки присутності вуглеводнів. Зокрема, перекисні радикали  $\text{RO}_2$  (де R – алкільна група), отримані при окисленні викидаються в атмосферу вуглеводнів, реагують з NO, синтезуючи  $\text{NO}_2$ . В результаті цього процесу відбувається зміна фотостаціонарного стану у бік синтезу озону. Ланцюгова реакція має вигляд:



Утворення органічних перекисних радикалів  $\text{RO}_2$  спостерігається переважно за допомогою атаки гідроксильного радикалу ( $\text{OH}^\cdot$ ) на вуглеводні. Гідроксильна група, про яку мова піде нижче, є найбільш важливою в ряду оксидантів в фотохімічному процесі, що протікає в смозі.

Важливу роль в смогових реакціях відіграють вуглеводні граничного ряду (олефіни), які містять подвійні зв'язки. В їх присутності ініціюється цілий ряд реакцій за участю атомарного кисню і озону. Озон і атомарний кисень вступають в реакції з цими вуглеводнями, що призводить до розриву подвійних зв'язків і вивільненню радикалів. У наведеній нижче схемі реакцій R позначає деяку алкільну групу:

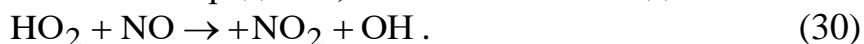


де  $\text{RCH}_2$  та  $\text{HCO}$  – вільні радикали, а  $\text{CH}_2\text{O}_2$  – ді-радикал. Ці речовини активні і вступають в ланцюгові реакції.  $\text{RCHO}$  є альдегідом, який може окислюватися і також вступати в подальші реакції. Крім альдегідів, які спостерігаються в смозі, наявність інших компонентів тільки передбачається, однак підтверджується присутністю в атмосфері і експериментальних камерах кінцевих продуктів реакцій.

Проміжний радикал  $\text{RCH}_2$  активно реагує з компонентами атмосфери:



де  $\text{RCHO}$  – альдегід, а  $\text{HO}_2$  – активний радикал, який окислює  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ .



Кисеньовмісні радикали  $\text{HCO}$  и  $\text{RCO}$  також є активними носіями вільних зв'язків:



де  $\text{RC(O)O}_2$  – пероксіяцетильний радикал, попередник сльозогінного газу пероксіяцетілнітрату ( $\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$ ), одного з основних кінцевих продуктів в процесі утворення фотохімічного смогу:



Молекула пероксіяцетілнітрату (ПАН) служить в якості тимчасового резервуара як для пероксіяцетильного радикала, так і для  $\text{NO}_2$  з концентрацією, яка залежить від температури і відношення концентрацій  $\text{NO}/\text{NO}_2$ . Пероксіяцетильний радикал може також реагувати з  $\text{NO}$ , синтезуючи  $\text{NO}_2$ . В умовах забрудненої атмосфери міст піки концентрацій ПАН спостерігаються після півдня і ранішніми вечорами.

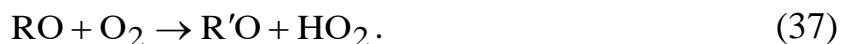
Пероксіяцетильний радикал  $\text{RC(O)O}_2$ , крім реакції 32 бере участь також і в інших реакціях, зокрема переводить  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ :



де  $\text{R}$  – вільний радикал, який може брати участь в подальших реакціях окислення.



$\text{RO}$  реагує так само, як і кисневий радикал в реакції (29), утворюючи похідне від альдегіду і радикал  $\text{HO}_2$ :



Реакції, в які вступає  $\text{HCO}$ , трохи відрізняються через нестабільність молекул і їх розмірів. Продукти реакції, схожі з продуктами реакцій (29) і (37):



що робить можливим продовження ланцюжка перетворення  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ .

Можливий і інший шлях реакції з тим же результатом:





Як видно з наведених реакцій, в процесі формування смогу існує кілька хімічних процесів, в яких зазвичай задіяні пероксиди, що тримають концентрацію NO на низькому рівні і сприяють утворенню оксидантів.

Одним з найважливіших компонентів фотохімічного смогу є гідроксильна група OH<sup>-</sup>, яка відіграє виключно важливу роль в смогових реакціях. За допомогою оксиду вуглецю CO, який в значних кількостях надходить в атмосферу як при спалюванні вугілля, так і від транспортних засобів, OH-група може окислювати NO до NO<sub>2</sub>:



Атомарний водень вступає в реакцію з киснем (реакція 40) з утворенням HO<sub>2</sub>, и HO<sub>2</sub> перетворює NO в NO<sub>2</sub> (реакція 30) без втрати OH.

Існує три основних джерела гідроксильних радикалів в денний атмосфері: (1) фотохімічний розпад озону, (2) фотохімічний розпад карбонільних сполук і (3) фотохімічний розпад азотної кислоти. Фотохімічний розпад озону веде до формування збуджених атомів кисню O (<sup>1</sup>D), які реагують з водяною парою, формуючи гідроксильні радикали:



де фотон має довжину хвилі в діапазоні між 280 і 310 нм.

Фотохімічний розпад альдегідів (RCHO) призводить до утворення радикалів, що в кінцевому рахунку через серії ланцюгових реакцій веде до формування OH-радикала:



де фотон має довжину хвилі в діапазоні від 280 до 360 нм.

Важливим джерелом OH-радикалів є також азотиста кислота (HONO), яка є одним з кінцевих продуктів реакцій фотохімічного смогу. Азотиста кислота, як правило, починає синтезуватися в атмосфері увечері і досягає максимальних концентрацій в забрудненому повітрі в ранкові години. У присутності сонячного світла ця сполука піддається фотолітичному розпаду:



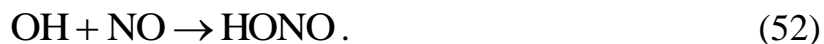
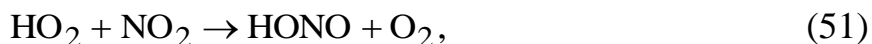
що забезпечує джерело OH-радикалів в ранкові години доби.

Основним процесом усунення OH<sup>-</sup> з атмосфери є реакція з NO<sub>2</sub>, внаслідок чого утворюється азотна кислота, яка є одним з кінцевих продуктів фотохімічного смогу:



Як зазначалося вище, процес формування фотохімічного смогу і освіти оксидантів протікає під впливом сонячного світла. До кінця світлового дня цей про-

цес сповільнюється. Ланцюгова реакція зупиняються в результаті вступу головних учасників хімічних процесів в кінцеві реакції. Крім синтезу азотної кислоти мають місце такі реакції:



Ключова відмінність між хімічними процесами вдень і вночі, окрім відсутності денних фотолітичних реакцій, полягає в накопиченні вночі вільного нітрату  $\text{NO}_3^-$ , який швидко фотолізується протягом доби таким чином, що його денна концентрація незначна. Протягом ночі  $\text{NO}_3^-$  утворюється в наступній реакції:



яка протікає далі:



Як зазначалось раніше,  $\text{NO}$  та  $\text{O}_3$  можуть взаємно усувати один одне в реакції:



та  $\text{NO}_3$  може бути знову перетворений в  $\text{NO}_2$  або розпадатись:



В присутності води  $\text{N}_2\text{O}_5$  незворотно перетворюється в азотну кислоту:



Головне значення хімічних реакцій в нічний час доби складається в перетворенні оксидів азоту в азотну кислоту без залучення  $\text{OH}$ -радикалів.

Як видно з вищеописаних реакцій, основними кінцевими продуктами хімічної трансформації забруднюючих речовин в атмосфері великих міст і вугледобувних регіонів є кислотні компоненти (сірчана, сірчиста, азотна і азотиста кислоти), а також величезне різноманіття як органічних, так і неорганічних перекисних радикалів. Ці сполуки можуть досягати значних концентрацій в приземному шарі атмосфери і переміщуватись з повітряними масами на великі відстані, осідаючи на поверхню землі у вигляді «кислотних дощів». На рис. 2. представлено узагальнену схему хімічних перетворень основних газоподібних забруднювачів атмосфери до вторинних чи кінцевих сполук, зокрема сполук азоту, оксидів сірки та вуглеводнів. Наведений механізм дає уяву про хімічний склад приземного шару атмосфери на урбанізованих та промислових територіях в денний та нічний часи доби, що дозволяє керувати ризиками забруднення довкілля.

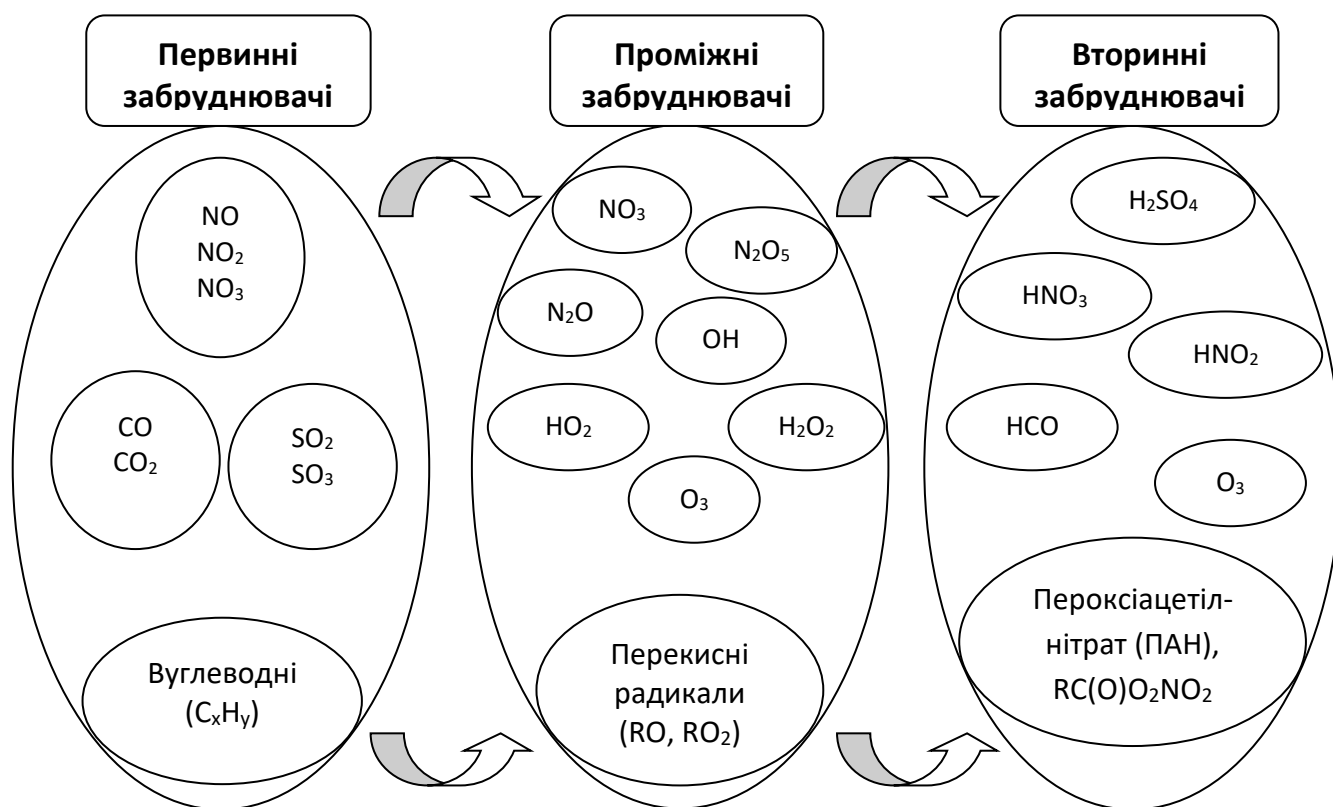


Рис. 2. Схема хімічних перетворень основних газоподібних забруднювачів атмосфери

Наведені вище хімічні реакції первинних забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу з промисловими та транспортними викидами від стаціонарних і пересувних джерел забруднення, не є вичерпними і стосуються перетворень лише основних забруднюючих речовин. Але, незважаючи на це, зазначені реакції є моделлю процесів хімічної трансформації забруднювачів в приземному шарі атмосфери, за допомогою якої можна: 1) моделювати нові хімічні процеси стосовно конкретної території зі специфічними викидами в атмосферу; 2) прогнозувати утворення вторинних продуктів хімічних реакцій; 3) кількісно оцінювати накопичення в атмосфері кінцевих хімічних сполук.

**Висновки.** В статті виконано аналіз характерних хімічних процесів забруднення атмосфери на прикладі класичного і фотохімічного смогів, акцентується увага на хімічних перетвореннях основних забруднювачів, перш за все оксидів азоту NO і NO<sub>2</sub>, оксидів сірки, ненасичених вуглеводневих сполук і перекисних радикалів; проведена паралель між денними і нічними хімічними атмосферними реакціями.

Систематизація наведених хімічних реакцій дозволяє глибше розуміти сутність атмосферних процесів трансформації забруднювачів внаслідок викидів техногенних забруднень, аналізувати їх пріоритетність та оцінювати потенційний вплив на приземний шар атмосфери і біологічні системи.

Результати теоретичних досліджень є теоретичною базою для комплексної оцінки впливу на довкілля, визначення потенційних ризиків виникнення небезпечних ситуацій, пов'язаних з понаднормативним забрудненням атмосфери, обґрунтовувати

дієві заходи щодо попередження атмосферного забруднення в промислових та урбанізованих регіонах з урахуванням природно-кліматичних особливостей територій.

#### Перелік посилань

1. Seinfeld, J.H. (1989). Urban air pollution: State of the science. *Science*, 243(4892), 745–752.  
<https://doi.org/10.1126/science.243.4892.745>
2. Schwartz, S.E. (1989). Acid deposition: Unraveling a regional phenomenon. *Science*, 243(4892), 753–763.  
<https://doi.org/10.1126/science.243.4892.753>
3. McElroy, M.B., & Salawitch, R.J. (1989). Changing composition of the global stratosphere. *Science*, 243(4892), 763–770.  
<https://doi.org/10.1126/science.243.4892.763>
4. Goliff, W.S., Stockwell, W.R., & Lawson, C.V. (2013). The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmospheric Environment*, (68), 174–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.038>
5. Bernath, P.F. (2017). The Atmospheric Chemistry Experiment (ACE). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, (186), 3–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.006>
6. Zhang, W.X., Shang, W.B., Dore, A.J., Xiaoping, A.T., Zheng, X.A., Han, M., Zhang, L., Zhao, Y., Zhang, G., Feng, Z., Liua, X., & Zhang, F. (2020). Precipitation chemistry and atmospheric nitrogen deposition at a rural site in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, (223), 117253.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117253>
7. Oliveira, M.A., Tomlinson, S.J., Carnell, E.J., Dore, A.J., Serrano, H.C., Vieno, M., Cordovil, C.M.d.S., Dragosits, U., Sutton, M.A., Branquinho, C., & Pinho, P. (2020). Nitrogen and sulfur deposition over a region in SW Europe based on a regional atmospheric chemical transport model. *Atmospheric Environment*, (223), 117290.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117290>
8. Zhang, Y., Liu, C., Liu, X., Xu, W., & Wen, Z. (2019). Atmospheric nitrogen deposition around the Dongting Lake, China. *Atmospheric Environment*, (207), 197–204.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.034>
9. Mulijk, C., Schrijvers, P.J.C., Wuerz, S., & Kenjereš, S. (2016). Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas. *Atmospheric Environment*, (147), 470–484.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.022>
10. Ковров, О.С. (2013). Порівняльна характеристика методик розрахунку технологічних параметрів роботи циклонів для пиловловлювання. *Науковий вісник Національного гірничого університету*, (3), 103–110. Взято з [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu\\_2013\\_3\\_33](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nvngu_2013_3_33)

#### АННОТАЦІЯ

**Цель.** Обобщение результатов современных исследований о механизмах химического превращения загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух при сжигании угля и других углеводородов.

**Методика исследования** базируется на обобщении современных знаний в области химии атмосферы и теоретическом анализе механизмов химической трансформации загрязняющих газообразных веществ до конечных продуктов распада.

**Результаты исследования.** В работе выполнен анализ типичного загрязнения атмосферы в угледобывающих регионах, а также крупных городов на примере классического и фотохимического смогов, акцентируется внимание на химических превращениях основных загрязнителей воздуха, в частности оксидов азота NO и NO<sub>2</sub>, ненасыщенных углеводородных соединений

и перекисных радикалов. Проведена параллель между дневными и ночными химическими атмосферными реакциями с фокусом на вторичные и конечные продукты атмосферных химических реакций, что позволяет глубже понимать сущность атмосферных химических реакций вследствие техногенных выбросов, анализировать их приоритетность и оценивать потенциальное влияние на приземный слой атмосферы и биологические системы.

**Научная новизна.** Представлена обобщенная схема химических превращений основных газообразных загрязняющих веществ атмосферы до вторичных или конечных соединений, в частности оксидов азота, оксидов серы и углеводородов. Представленный механизм дает понимание о химическом составе приземного слоя атмосферы на урбанизированных и промышленных территориях в дневное и ночное время суток, что позволяет управлять рисками загрязнения окружающей среды.

**Практическое значение.** Результаты теоретических исследований является теоретической базой для комплексной оценки воздействия на окружающую среду, определение потенциальных рисков возникновения опасных ситуаций, связанных с сверхнормативным загрязнением атмосферы, что позволяет обосновывать действенные меры по предупреждению атмосферного загрязнения в промышленных и урбанизированных регионах с учетом природно-климатических особенностей территорий.

**Ключевые слова:** *загрязнение атмосферы, фотохимический смог, оксиды азота, перекисные радикалы, пероксиацетилнитрат, озон, азотная кислота.*

#### ABSTRACT

**Purpose.** The paper summarizes the results of modern research on the mechanisms of chemical transformation of air pollutants emitted into the atmosphere when burning coal and other hydrocarbons.

**The research methodology** is based on the generalization of up-to-date knowledge in the field of atmospheric chemistry and theoretical analysis of the mechanisms of chemical transformation of gaseous pollutants to final decay products.

**Findings.** The analysis of typical atmospheric pollution in coal mining regions, as well as large cities by the example of classical and photochemical smog, focuses on chemical transformations of major air pollutants, including nitrogen oxides, sulfur oxides, unsaturated hydrocarbon compounds and peroxide radicals. A parallel between day and night chemical atmospheric reactions with a focus on secondary and final products of atmospheric chemical reactions is made. It allows better understand the essence of atmospheric chemical reactions due to man-made emissions, analyze their priority and assess potential impact within the atmosphere surface layer and biological systems.

**Originality.** A generalized scheme of chemical transformations for the main gaseous pollutants of the atmosphere into secondary or final compounds, in particular nitrogen compounds, sulfur oxides and hydrocarbons, is presented. This mechanism gives an understanding of the chemical composition of the atmosphere surface layer in urban regions and industrial territories during the day and night, which allows manage the risks of environmental pollution.

**Practical implications.** The results of theoretical research serve as a theoretical basis for a comprehensive assessment of environmental impact, identification of potential risks of dangerous situations associated with excessive air pollution. It allows justify effective measures to prevent air pollution in industrial and urban regions taking into account natural and climatic features.

**Keywords:** *atmospheric pollution, photochemical smog, nitrogen oxides, peroxide radicals, peroxyacetylnitrate, ozone, nitric acid.*